



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 496 193 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92100051.9**

(51) Int. Cl. 5: **C08F 30/04, C08F 4/642,  
C08F 10/00**

(22) Anmelddatum: **03.01.92**

(30) Priorität: **12.01.91 DE 4100761**

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
Postfach 80 03 20  
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**29.07.92 Patentblatt 92/31**

(72) Erfinder: **Antberg, Martin, Dr.  
Sachsenring 10  
W-6238 Hofheim am Taunus(DE)  
Erfinder: Herrmann, Hans-Friedrich, Dr.  
Im Steinfeld 3  
W-6100 Darmstadt(DE)  
Erfinder: Rohrmann, Jürgen Dr.  
Hainpfad 5  
W-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE**

(54) Metallocen(co)polymere, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Katalysatoren.

(57) Eine vorteilhaft zur Olefinpolymerisation einsetzbare immobile (heterogene) Metallocenkatalysatorkomponente erhält man durch Homopolymerisation von geeignet substituierten (vinylgruppenhaltigen) Metallocenen der 4. Nebengruppe des Periodensystems oder durch Copolymerisation solcher Metallocene mit (Di-)Vinylaromaten.

Die vorliegende Erfindung betrifft in erster Linie ein Verfahren zur Herstellung einer immobilen (heterogenen) Metallocenkatalysatorkomponente durch Homopolymerisation von vinylgruppenfunktionalisierten Metallocenen oder durch Copolymerisation solcher Metallocene mit (Di-)Vinylaromaten. Die so hergestellten Polymere besitzen vorteilhafte Eigenschaften als Katalysatoren bei der Olefinpolymerisation.

5 Metallocene von Übergangsmetallen sind als Katalysatorkomponenten bekannt (vgl. US 4 522 982, US 4 542 199, EP-A 128045). Zusammen mit Aluminoxanen bilden sie homogene Übergangsmetall-Katalysatoren, welche in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen löslich sind. Diese Katalysatoren sind sehr aktiv. Metallocene bilden auch mit Salzen nichtkoordinierender Anionen ein aktives System zur Olefinpolymerisation (vgl. EP-A 277 003/4).

10 Lösliche Katalysatoren sind jedoch nachteilig, wenn sie in bestehenden technischen Anlagen eingesetzt werden sollen, da diese in der Regel für die Verwendung von heterogenen Katalysatorsystemen eingerichtet sind.

Bekannt sind Metallocen-Katalysatoren, bei welchen eine Zirkonocen- oder Titanocenkomponente und 15 ein Aluminoxan gemeinsam aus einer Lösung auf einen silikatischen Träger aufgebracht werden (vgl. EP-A 206 794). Dieses Katalysatorsystem ist indessen wenig aktiv. Außerdem sind die Katalysatorkomponenten nicht ausreichend fest auf dem Träger verankert und können somit während der Polymerisation extrahiert werden.

Außerdem ist bekannt, daß Silyletherreste enthaltende Metallocenverbindungen unter Bildung von Siloxanbrücken auf silikatische Träger aufgebracht werden können (vgl. EP-A 293 815). Dafür ist es 20 notwendig, dem Trägermaterial durch mehrstündigtes Trocknen bei einer Temperatur von maximal 800 °C adsorptiv gebundenes Wasser zu entziehen.

25 Bekannt ist auch, daß ein heterogener Metallocenkatalysator erhalten wird, wenn man eine olefingruppenhaltige Metallocenverbindung unter Hydrosilyierungskatalyse mit einem Poly(methylhydrogensiloxan) umsetzt (vgl. DE-OS 38 40 772).

Diese Polymerisationskontakte zeichnen sich, insbesondere im Vergleich mit ihren noch löslichen Vorstufen, durch nur mäßige Polymerisationsaktivität aus.

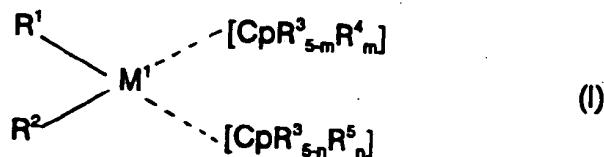
In Pure and Appl. Chem., Vol. 58(1986) 617-622 wird die Copolymerisation von (Cp-Vinyl) CpTiCl<sub>2</sub> (Cp = Cyclopentadienyl) u.a. mit Vinylbenzol beschrieben. Ein Hinweis auf eine mögliche Verwendung des Reaktionsproduktes als Katalysator findet sich nicht. Versuche haben gezeigt, daß solche Copolymeren auf 30 Titanocenbasis nur eine geringe Polymerisationsaktivität aufweisen.

Es bestand somit die Aufgabe, ein Katalysatorsystem zu finden, das in gängigen - auch aromatischen - Lösemitteln nicht löslich ist, aber dennoch eine hohe Polymerisationsaktivität besitzt.

35 Es wurde gefunden, daß die obengenannten Nachteile vermieden werden können, wenn man ein vinylgruppenfunktionalisiertes Zirkonocen oder Hafnocen, gegebenenfalls zusammen mit einem (Di-)Vinylaromat, polymerisiert und das erhaltene Polymer als Polymerisationskontakt verwendet.

Dier vorliegende Erfindung betrifft somit ein  
Verfahren zur Herstellung einer immobilen Metallocenkatalysatorkomponente, dadurch gekennzeichnet, daß  
man ein Metallocen der Formel I

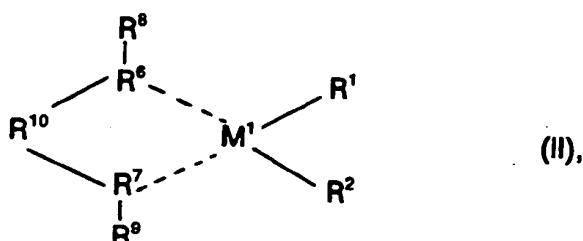
40



45

und/oder der Formel II

50



55

worin

 $M^1$  $Cp$  $R^1$  und  $R^2$ 

5

Zirkonium oder Hafnium ist und  
einen Cyclopentadienylrest bedeutet,  
gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -  
Alkylgruppe, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_7$ - $C_{20}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -  
Arylgruppe oder eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryloxygruppe bedeuten,  
 $R^1$  und  $R^2$  auch miteinander verknüpft sein können und mit  $M^1$  einen Metallocyclus  
bilden können,

10

die Reste  $R^3$ 

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -  
Alkylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{20}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Fluoral-  
Alkylgruppe oder einen Organometallrest wie  $C_1$ - $C_{10}$ -Trialkylsilyl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl- $C_1$ - $C_{10}$ -  
dialkylsilyl,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl- $C_6$ - $C_{10}$ -diarylsilyl oder  $C_6$ - $C_{10}$ -Triarylsilyl bedeuten,

15

 $R^4$  und  $R^5$ 

gleich oder verschieden sind und eine Vinylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{18}$ -Arylvinylgruppe, eine  
 $C_1$ - $C_8$ -Alkylvinylgruppe oder eine  $C_6$ - $C_{18}$ -Vinylarylgruppe, die alle substituiert sein  
können, bedeuten,

20

 $R^6$  und  $R^7$ 

gleich oder verschieden sind und einen Cyclopentadienyl-, Indenyl- oder Fluorenylrest  
bedeuten, wobei die genannten Ringe mit  $M^1$  eine Sandwichstruktur bilden können,

25

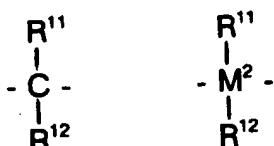
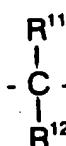
 $R^8$  und  $R^9$ 

gleich oder verschieden sind,  
Substituenten von  $R^6$  und  $R^7$  sind und die für  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  genannten Bedeutungen  
besitzen, mit der Maßgabe, daß  $R^6$  und  $R^7$  ein- oder mehrfach durch  $R^8$  oder  $R^9$   
substituiert sein können, aber mindestens ein Ring  $R^6$  oder  $R^7$  mindestens einen Rest  
 $R^8$  oder  $R^9$  in der Bedeutung von  $R^4$  und  $R^5$  tragen muß,

 $R^{10}$ 

die in den Formeln III-VII dargestellte Bedeutung hat

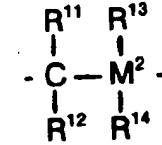
25



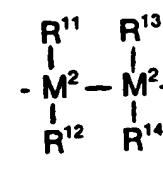
(III)

(IV)

(V)



(VI)



(VII),

30

35

wobei

$M^2$  Silizium, Germanium oder Zinn ist und  
 $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  und  $R^{14}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein  
Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Fluoralkylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -  
Arylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Fluorarylgruppe, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Ary-  
loxygruppe oder eine  $C_7$ - $C_{20}$ -Arylalkylgruppe bedeuten,  $R^{11}$  und  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  und  $R^{14}$ ,  $R^{11}$   
und  $R^{13}$  oder  $R^{12}$  und  $R^{14}$  mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem ausbilden  
können, und

40

$m$  und  $n$  gleich oder verschieden sind und eine Zahl von 0 bis 5 bedeuten, wobei  $m+n$   
 $\geq 1$  sein muß,

45

homo- oder copolymerisiert oder eine Verbindung der Formel I und/oder der Formel II  
mit einem (Di-)Vinylaromaten copolymerisiert.

Die nach dem erfundengemäßen Verfahren hergestellten immobilen Metallocenkatalysatorkomponen-  
ten sind neu und ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung.

50

Erfundengemäße Metallocenkatalysatorkomponente bedeutet somit:

a) Homopolymere der Verbindungen I und II

b) Copolymere aus einer (mehreren) Verbindung(en) I und einer (mehreren) Verbindung(en) II

c) Copolymere aus einer (mehreren) Verbindung(en) I und einem (mehreren) (Di-)Vinylaromaten

d) Copolymere aus einer (mehreren) Verbindung(en) II und einem (mehreren) (Di-)Vinylaromaten und

e) Copolymere aus einer (mehreren) Verbindung(en) I und II und einem (mehreren) (Di-)Vinylaromaten.

55

In den Formeln I und II gilt bevorzugt, daß

$R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_4$ -  
Alkylgruppe, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxygruppe, eine  $C_7$ - $C_{14}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl-  
gruppe oder eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryloxygruppe bedeuten,

$R^1$  und  $R^2$  auch miteinander verknüpft sein können und mit  $M^1$  einen Metallocyclus bilden können.

die Reste  $\mathbb{R}^3$

5 eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{14}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_1$ - $C_6$ -Fluoralkylgruppe oder einen Organometallrest wie  $C_1$ - $C_10$ -Trialkylsilyl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl- $C_1$ - $C_6$ -dialkylsilyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl- $C_6$ - $C_{10}$ -diarylsilyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Tri- $C_6$ -alkylsilyl.

## **R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup>**

**R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup>** gleich oder verschieden sind und einen Cyclohexyl-Gruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder OH-Gruppe substituiert sein können, bedeuten,

$R^8$  und  $R^9$  gleichen oder verschieden sind und einen Cyclopentadienyl-, Indenyl- oder Fluorenylrest bedeuten, wobei die genannten Ringe mit  $M^1$  eine Sandwichstruktur bilden können, gleich oder verschieden sind.

Substituenten von  $R^6$  und  $R^7$  sind und die für  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  genannten Bedeutungen besitzen, mit der Maßgabe, daß  $D_5$  laut  $R^7$ .

sofern mit der Maßgabe, daß  $R^4$  und  $R^7$  ein- oder mehrfach durch  $R^8$  oder  $R^9$  substituiert sein können, aber mindestens ein Ring  $R^6$  oder  $R^7$  mindestens einen Rest  $R^8$  oder  $R^9$  in der Bedeutung von  $R^4$  und  $R^7$  aufweist.

$R^{10}$  ist in der Bedeutung von  $R^1$  und  $R^2$  tragen muß, die in den Formeln III-VII dargestellte Bedeutung hat, wobei  $M^2$  Silizium oder Germanium ist und  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  und  $R^{14}$  gleich oder verschieden sein dürfen.

20 Ein R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> sind gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe oder eine C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>-Arylalkylgruppe bedeuten.

R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup>, R<sup>11</sup> und R<sup>13</sup> oder R<sup>12</sup> und R<sup>14</sup> mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem ausbilden können, und

m und n gleich oder verschieden sind und eine Zahl von 0 bis 5 bedeuten, wobei  $m + n \geq 1$  sein muß.

Insbesondere gilt, daß

**R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>** gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe bedeuten.

$R^1$  und  $R^2$  auch miteinander verknüpft sein können und mit  $M^1$  einen Metallocyclus bilden können;

die Reste R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatomin, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe oder einen Organometallrest wie C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Trialkal-

<sup>5</sup> R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> können einzeln einen Organometalrest wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Trialkylis-

$R^{10}$  die in den Formeln II-V dargestellte Bedeutung hat, wobei  $M^2$  Silizium ist und  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  und  $R^{14}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatomen-

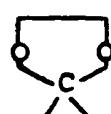
eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe bedeuten,  
 R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup>, R<sup>11</sup> und R<sup>13</sup> oder R<sup>12</sup> und R<sup>14</sup> mit den sie verbindenden  
 Gruppen

Dabei steht  $R^{10}$  vorzugsweise für eine Dialkylsilyl- oder eine 1,2-Alkandiyylgruppe, insbesondere für eine Dimethylsilyl- oder eine Vinylgruppe.

**Bimethylsilylgruppe oder 1,2-Ethandiyllgruppe.** B<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> oder R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> können unter B<sup>11</sup>

... und R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> können unter Bildung spirocyclischer Systeme wie

45

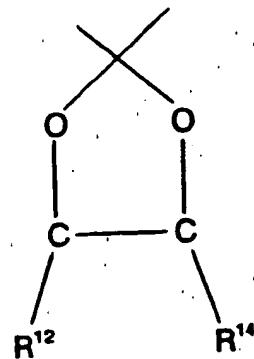


50

miteinander verknüpft sein, ebenso wie  $R^{11}$  und  $R^{13}$  oder  $R^{12}$  und  $R^{14}$  folgendes Ringsystem

5

10



15 ausbilden können.

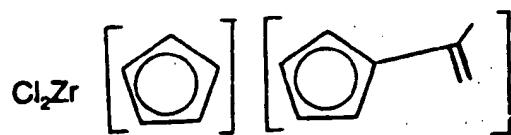
Beispiele für geeignete Metallocene der Formel I sind:

20



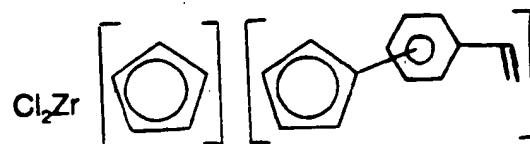
(I-1)

25



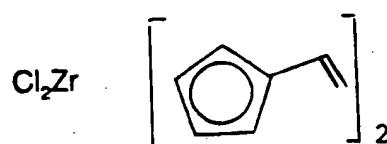
(I-2)

30



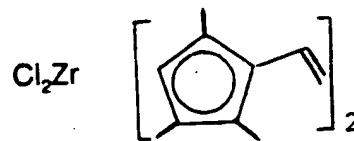
(I-3)

35



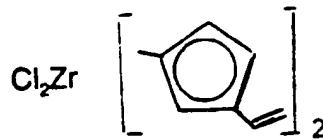
(I-4)

40



(I-5)

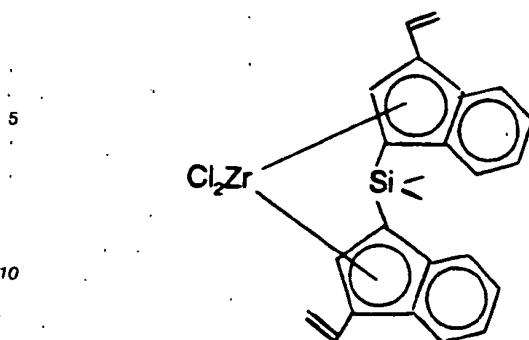
45



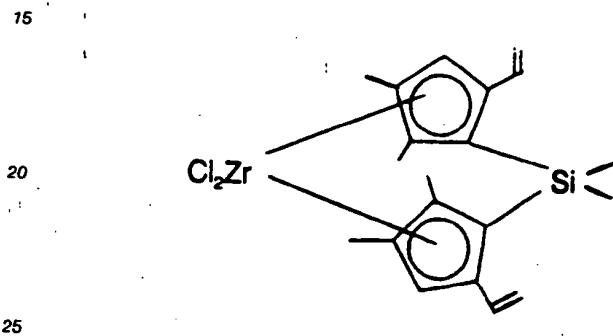
(I-6)

50

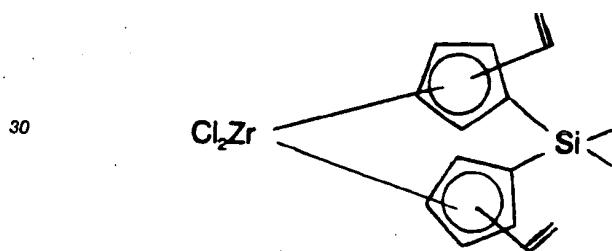
Beispiele für Formel II sind:



(II-1)



(II-2)



(II-3).

(Substituent "\\" steht für eine Methylgruppe).

Die Herstellungsverfahren für die beschriebenen Metallocene sind prinzipiell bekannt; vgl. Journal of Organometallic Chem. 288 (1985) 63-67, EP-A 320 762 und die Ausführungsbeispiele.

Beispiele für erfundungsgemäß zur Copolymerisation zu verwendende (Di-)Vinylaromaten sind: 4-Nonyl, 4-Vinylveratrol, 2-Vinylnaphthalin und Divinylbenzol, insbesondere Styrol (Vinylbenzol), oder deren Gemische. Falls bei der Polymerisation eine Quervernetzung erwünscht ist, wird bevorzugt Divinylbenzol eingesetzt. Diese Substanzen sind im Handel erhältlich.

Werden die Metallocenverbindungen I und/oder II mit Vinylbenzol und Divinylbenzol polymerisiert, so enthalten sie mindestens eine Vinylgruppe. Wenn die Verbindungen I und/oder II mit Vinylbenzol aber ohne Divinylbenzol copolymerisiert werden, dann müssen sie mindestens 2 Vinylgruppen aufweisen.

Die (Co-)Polymerisation kann sowohl thermisch (ohne Radikalstarter) als auch (bevorzugt) radikalisch katalytisch erfolgen. Im letzteren Fall werden dem Reaktionsgemisch Radikalbildner in katalytisch wirksamen Mengen zugesetzt. Die Eignung einer Substanz als Katalysator (Radikalbildner) für das erfundungsge-  
maße Verfahren ergibt sich insbesondere aus ihrer Halbwertszeit bei gegebener Temperatur. Bevorzugt zahlreiche Verbindungen für den genannten Zweck geeignet.

Beispiele hierfür sind: tert.-Butylperbenzoat, 2,2-Bis-(butylperoxy)-butan, di-tert.-Butyl-diperphthalat, tert.-Butylperisononanat, tert.-Butylperacetat, 2,5-Dimethylhexan-2,5-diperbenzoat, 3,5,5-Trimethylcyclohexanon-Benzoylperoxid, Diacetylperoxid, Succinylperoxid, Propionylperoxid, Capryloylperoxid, Lauroylperoxid, Decanoylperoxid, Isononanoylperoxid, tert.-Butylperpivalat oder 2,4-Dichlorbenzoylperoxid.

Zur Polymerisation werden die Raktionsteilnehmer in einen Kohlenwasserstoff, vorzugsweise in einen

aromatischen Kohlenwasserstoff, im besonderen Toluol oder Xylol, gegeben und 1 bis 24 h, vorzugsweise 4 bis 10 h, auf 60-140 °C, vorzugsweise 80-90 °C, erwärmt und während der Reaktion 1 bis 4 mal mit 0,1 g Portionen von  $\alpha,\alpha'$ -Azo-isobutyronitril versetzt. Vom erhaltenen, in aromatischen Lösemitteln aufgequollenen Polymer wird abdekantiert, mit dem verwendeten Lösemittel gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wird mehrmals mit gesättigtem Kohlenwasserstoff, vorzugsweise n-Hexan oder n-Pentan, gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die Vinylmetallocene der Formeln I oder II können auch leicht thermisch (ohne Radikalstarter) homopolymerisiert werden. Dies kann in einem hochsiedenden, inerten Lösemittel, wie n-Octan oder Xylol, oder auch vorzugsweise ohne Lösemittel geschehen. Dabei entsteht ein Feststoff, der in Kohlenwasserstoffen nicht löslich ist.

Die erfindungsgemäßen Homo- oder Copolymere können vorteilhaft als Katalysatoren zur Polymerisation von 1-Olefinen der Formel



worin  $R^{15}$  Wasserstoff oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe, beispielsweise Ethylen, Propylen oder 4-Methylpenten(1), bedeutet, verwendet werden.

Außerdem kann der Kontakt auch zur Polymerisation von cyclischen Olefinen, wie Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen, Diolefinen und cyclischen Diolefinen eingesetzt werden.

Auch können mehrere Olefine der obengenannten Formel oder Cycloolefine miteinander copolymerisiert werden.

Zur Herstellung von Polyolefinen wird bevorzugt ein Katalysatorsystem verwendet, das neben dem erfindungsgemäßen Metallocenpolymer aus einem Aluminoxan als Cokatalysator besteht. Die Herstellung und der Einsatz solcher Aluminoxane sind bekannt (S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 und EP-A 302 424).

Es ist auch möglich, daß man an Stelle (oder neben) eines Aluminoxans eine salzartige Verbindung der Formel  $R_xNH_{4-x}BR^4$  oder der Formel  $R_3PHBR^4$  als Cokatalysator verwendet. Dabei sind  $x = 1, 2$  oder  $3$ , R = Alkyl oder Aryl, gleich oder verschieden, und  $R' =$  Aryl, das auch fluoriert oder teilfluoriert sein kann. In diesem Fall besteht der Katalysator aus dem Reaktionsprodukt des Metallocenpolymers mit einer der genannten Verbindungen (vgl. EP-A 277 004).

Ferner kann man auch das oben beschriebene Metallocenpolymer mit einem Alkylierungsmittel wie Grignard- oder Lithiumverbindung, besonders Li-Aluminalkyle, insbesondere Methylolithium, umsetzen. Diese Umsetzung entfällt natürlich bei bereits entsprechend substituierten Verbindungen der Formeln I oder II. Das Produkt dieser Umsetzung wird dann mit dem genannten Salz eines nicht koordinierenden Anions zur Reaktion gebracht.

In allen Fällen erhält man ein zur Olefinpolymerisation vorteilhaft einsetzbares immobiles (heterogenes) Katalysatorsystem mit hoher Polymerisationsaktivität.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

#### 40 Beispiel 1: $Cl_2ZrCp(Cp\text{-Vinyl})$

5,29 g (57,4 mmol) 6-Methylfulven wurden in  $100 \text{ cm}^3$  THF gelöst und mit  $38,3 \text{ cm}^3$  einer 1,5 m (57,43 mmol) Lithiumdiisopropylamid-THF-Komplex-Lösung in Cyclohexan tropfenweise, innerhalb von 1 h, versetzt und 2 h bei RT gerührt. Nach Filtration wurde eingedampft und NMR-spektroskopisch der Gehalt an  $Li^+$  ( $Cp\text{-Vinyl})^+$  zu ca. 85 % bestimmt; Rest war anhaftendes Lösemittel. Die Ausbeute betrug 6,27 g (ca. 95 %).

1,13 g (85 %ig - 11,52 mmol) Li ( $Cp\text{-Vinyl}$ ), in  $30 \text{ cm}^3$  THF gelöst, wurden zu einer Suspension von 3,03 g (11,53 mmol)  $Cl_3CpZr$  in  $30 \text{ cm}^3$  THF innerhalb von 15 min bei  $-78^\circ\text{C}$  gegeben. Nach Erwärmung auf RT wurde noch 3 h gerührt und die klare, gelbe Lösung eingedampft. Der Rückstand wurde mit  $20 \text{ cm}^3$  n-Pentan verrührt und erneut eingedampft. Nach Verrühren mit Toluol wurde filtriert, das Lösungsmittel abgezogen, n-Pentan zugefügt und nach Digerieren abgezogen. Nach Aufnehmen in  $CHCl_3$  wurde filtriert, eingedampft, mit n-Pentan digeriert, wobei sich der ölige Rückstand verfestigte, filtriert und getrocknet. Ausbeute: 2,38 g (7,48 mmol - 64,8 %) an  $(Cp)(Cp\text{-Vinyl})ZrCl_2$ .

Das erhaltene Produkt zeigte das zu erwartende NMR-Spektrum (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  
 $\delta = 5,35$  (dd, 1H,  $J_{cis} = 11$ ,  $J_{gem} = 1\text{Hz}$ ), 5,58 (dd, 1H,  $J_{trans} = 18 \text{ Hz}$ ), 6,33 - 6,53 (m, 9 H,  $Cp\text{-H}$ ), 6,58 (dd, 1H).

#### Beispiel 2: Homopolymerisation von $Cl_2ZrCp(Cp\text{-Vinyl})$

## EP 0 496 193 A1

0,34 g (1,07 mmol) des Komplexes von Beispiel 1 wurden in 10 cm<sup>3</sup> Toluol gelöst, 0,1 g  $\alpha,\alpha'$ -Azoisobutyronitril (AIBN) zugegeben und 2 h bei 90 °C gerührt. Es bildete sich ein grünlicher Feststoff, der abfiltriert und mit Lösemittel gewaschen wurde. Nach Trocknen wurden 0,11 g Produkt erhalten; der Zr-Gehalt betrug 22,5 %.

5

### Beispiel 3: Homopolymerisation von Cl<sub>2</sub>ZrCp(Cp-Vinyl)

0,25 g (0,79 mmol) des Komplexes von Beispiel 1 wurden in 10 cm<sup>3</sup> Toluol gelöst, 0,1 g AIBN zugefügt und 4 h bei 100 °C gerührt; nach weiterer Zugabe von 0,1 g AIBN wurde nochmals 6 h bei dieser Temperatur gerührt, der bräunliche Niederschlag abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Die 0,18 g Produkt enthielten 24 % Zr.

### Beispiel 4: Cl<sub>2</sub>Zr(Cp-Vinyl)<sub>2</sub>

15 Zu 2,58 g (6,84 mmol) Cl<sub>4</sub>Zr(thf)<sub>2</sub> in 50 cm<sup>3</sup> THF wurden bei -78 °C portionsweise 1,54 g (85 %ig - 14 mmol) Li(Cp-Vinyl) in 100 cm<sup>3</sup> THF gegeben. Nach Erwärmung auf -20 °C wurde innerhalb 1 h bei RT das Lösemittel abgezogen. Der gelb-orange Eindampfrückstand wurde mit insgesamt 300 cm<sup>3</sup> n-Hexan/Toluol 2:1 (vol.) portionsweise extrahiert, filtriert und eingedampft. Zum Rückstand wurde n-Pentan gegeben und wenige cm<sup>3</sup> Toluol, nach Filtration wurde eingedampft und mit wenig n-Pentan extrahiert. Es verbleibt ein 20 weißlicher Rückstand, welcher im Vakuum getrocknet wurde.  
Ausbeute: 0,37 g (1,03 mmol - 15 %) an (Cp-Vinyl)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>  
Die Verbindung zeigte eine korrekte Elementaranalyse.

### Beispiel 5 Me<sub>2</sub>ZrCp(Cp-Vinyl)

25

0,4 g (1,26 mmol) Komplex aus Beispiel 1 wurden in 10 cm<sup>3</sup> Et<sub>2</sub>O bei -50 °C tropfenweise mit 1,75 cm<sup>3</sup> einer 1,6 n (2,8 mmol) etherischen Methylolithiumlösung versetzt und 1 h bei 0 °C gerührt. Nach Austausch des Lösungsmittel gegen n-Pentan wurde noch 1 h bei RT gerührt, eingedampft und mit Toluol extrahiert. Es verbleibt dann ein weißer Eindampfrückstand.  
30 Ausbeute: 0,2 g (0,72 mmol - 57 %) an (Cp)(Cp-Vinyl)ZrMe<sub>2</sub>  
Das NMR-Spektrum zeigt' das zu erwartende Integrationsverhältnis von 2:1 für Aromaten - zu gesättigten Kohlenstoff - H.

### Beispiel 6: Cl<sub>2</sub>Zr(Me<sub>2</sub>,Vinyl-Cp)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>

35

3 g (10,1 mmol) (2,3-Me<sub>2</sub>-5-Vinyl-C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>, in 50 cm<sup>3</sup> Et<sub>2</sub>O, wurden mit 12,7 cm<sup>3</sup> 1,6 n (20,3 mmol) etherischem Methylolithium tropfenweise versetzt und dann 2 h bei ca. 35 °C gerührt. Dann wurde das Lösemittel abgezogen. 2,35 g (10,1 mmol) ZrCl<sub>4</sub> wurden in 100 cm<sup>3</sup> CH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> bei -78 °C suspendiert und der oben beschriebene Eindampfrückstand wurde zur Suspension zugegeben. Es wurde langsam auf 0 °C erwärmt, 1 h bei dieser Temperatur gerührt und nach Filtration das Lösemittel abgezogen. Der filtrierte und eingedampfte Toluolextrakt wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Er weist ein Komplexgemisch aus.  
40 Ausbeute: 0,87 g (2,19 mmol - 22 %) an rac/meso-{(2,3-Me<sub>2</sub>-5-Vinyl-C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>}ZrCl<sub>2</sub>

### Beispiel 7: Copolymerisation von Cl<sub>2</sub>ZrCp(Cp-Vinyl)

45

Eine Mischung aus 0,1 g (0,31 mmol) des obengenannten Komplexes und 5 cm<sup>3</sup> Vinylbenzol wurden 6 h bei 60 °C in 50 cm<sup>3</sup> Toluol/n-Hexan (1:4 vol.) unter Zugabe von 0,15 mg AIBN gerührt. Nach sehr geringer Feststoffbildung wurde eingedampft, mehrmals in Toluol aufgenommen und wieder abgezogen.  
50 Das NMR-Spektrum des letzten Rückstands weist keine Vinylgruppen mehr aus.  
Ausbeute: 3,4 g an Copolymer; Zr-Gehalt: 0,88 %.

### Beispiel 8: Terpolymerisation von Cl<sub>2</sub>ZrCp(Cp-Vinyl)

0,2 g (0,63 mmol) des obengenannten Komplexes, 0,5 cm<sup>3</sup> Divinylbenzol und 8,5 cm<sup>3</sup> Vinylbenzol

55 wurden in 15 cm<sup>3</sup> Toluol mit 0,1 g AIBN 2 h bei 80 °C gerührt. Die gelartige Masse wurde nach Zugabe weiterer 20 cm<sup>3</sup> Lösemittel noch 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Eindampfen wurde der Rückstand intensiv mit n-Pentan gewaschen und getrocknet.  
Ausbeute: 4,57 g; Zr-Gehalt 0,94 %.

Beispiel 9: Terpolymerisation von  $\text{Cl}_2\text{ZrCp}(\text{Cp-Vinyl})$

5      0,25 g (0,79 mmol) des Komplexes von Beispiel 1, 1 cm<sup>3</sup> Divinylbenzol und 8,5 cm<sup>3</sup> Vinylbenzol wurden in 15 cm<sup>3</sup> Toluol mit 0,1 g AIBN bei 80 °C gerührt. Nach 2 h wurde die gelartige Masse mit 15 cm<sup>3</sup> Toluol verdünnt und noch 2 h bei obiger Temperatur gerührt. Das weitere Vorgehen entsprach Beispiel 8. Ausbeute: 3,74 g; Zr-Gehalt: 1,2 %.

Beispiel 10 Copolymerisation von  $(\text{Cp-Vinyl})_2\text{ZrCl}_2$

10     0,2 g (0,56 mmol) der obengenannten Verbindung und 5 cm<sup>3</sup> Vinylbenzol wurden in 20 cm<sup>3</sup> Toluol mit 0,1 g AIBN bei 75 °C 5 h gerührt. Die erhaltene Masse wurde nach Eindampfen mit n-Pentan gewaschen und getrocknet. Das NMR-Spektrum ließ noch wenig Vinylbenzol, aber keine Vinyl-Signale der Metallocenverbindung erkennen.  
Ausbeute: 3 g; Zr-Gehalt 1,5 %.

15     Beispiel 11: Terpolymerisation von  $\text{Me}_2\text{ZrCp}(\text{Cp-Vinyl})$

20     0,1 g (0,36 mmol) des obengenannten Komplexes, 0,5 cm<sup>3</sup> Divinylbenzol und 5 cm<sup>3</sup> Vinylbenzol wurden in 15 cm<sup>3</sup> Toluol mit 0,1 g AIBN bei 80 °C 4 h gerührt. Das gelartige Produkt wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet.  
Ausbeute: 3,7 g; Zr-Gehalt: 0,7 %.

Beispiel 12: Terpolymerisation von  $[(2,3-\text{Me}_2-5-\text{Vinyl-C}_5\text{H}_2)_2\text{SiMe}_2]\text{ZrCl}_2$

25     0,22 g (0,51 mmol) des genannten Komplexes, 1 cm<sup>3</sup> Divinylbenzol und 8 cm<sup>3</sup> Vinylbenzol wurde in 30 cm<sup>3</sup> Toluol mit 0,1 g AIBN bei 85 °C 7 h gerührt. Nach Eindampfen und intensiver Wäsche mit n-Pentan wurde getrocknet.  
Ausbeute: 4,2 g; 1 % Zr-Gehalt.

30     Beispiel 13: Homopolymerisation von  $\text{Cl}_2\text{ZrCp}(\text{Cp-Vinyl})$  ohne Lösemittel (thermisch)

35     0,24 g (0,75 mmol) der genannten Verbindung wurden in einem Schlenkgefäß 1 h bei 115 °C erwärmt. Dabei nimmt die Substanz eine dunklere Farbe an. Dann wurde mit Toluol extrahiert und abfiltriert. Es wurden 0,19 g Produkt mit einem Zr-Gehalt von 23 % erhalten.

40     Beispiel 14: Umsetzung eines Metallocenpolymers mit einem Cokatalysator

45     2 g Produkt aus Beispiel 11 wurden in 10 cm<sup>3</sup> Toluol aufgeschlämmt und dazu 0,13 g (0,15 mmol)  $[\text{Bu}_3\text{NH}] \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  bei 0 °C gegeben und 1 h gerührt. Von der tief gefärbten Mischung wurde abdekantiert, mit Lösemittel gewaschen und dann im Vakuum getrocknet.  
Ausbeute: 1,87 g; Zr-Gehalt: 0,6 %.

Beispiel 15: Umsetzung eines Metallocenpolymers mit einem Alkylierungsmittel und einem Cokatalysator

50     2 g Produkt aus Beispiel 10 wurden in 25 cm<sup>3</sup> Et<sub>2</sub>O aufgeschlämmt und 0,4 cm<sup>3</sup> einer 1,5 n (0,64 mmol) etherischen MeLi-Lösung bei -20 °C zugegeben, 1 h bei 0 °C gerührt, abfiltriert, das Lösemittel gegen 20 cm<sup>3</sup> Toluol ausgetauscht und 0,12 g (0,21 mmol)  $[\text{Bu}_3\text{NH}] \text{B}-(\text{p-Tolyl})_4$  zugegeben. Nach 1 h Rühren wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet.  
Ausbeute: 0,19 g; Zr-Gehalt: 1,3 %.

55     Olefinpolymerisation mit einem Metallocenmonomer als Katalysator

Beispiel 16

60     In einem 1,5-dm<sup>3</sup>-Reaktor wurden 900 cm<sup>3</sup> einer Dieselölfaktion (Kp: 100-120 °C) vorgelegt und auf 70 °C erwärmt. Der Reaktor wurde mit 13 mmol einer 10 %igen toluolischen Methylalumininoxanlösung und 1 µmol Katalysator (aus Beispiel 1) beschickt. Dann wurde Ethylen bis zu einem Enddruck von 7 bar aufgepreßt und 2 h polymerisiert. Dann wurde die Polymerlösung mit wässriger HCl zersetzt. Das Polymer

## EP 0 496 193 A1

isoliert, mit Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 82,7 g Polyethylen, entsprechend einer Aktivität von 41,4 kg Polymer/mmol Zr<sup>+</sup>h (weitere Daten siehe Tabelle).

### Beispiel 17

5

Es wurde verfahren wie in Beispiel 16. Der Polymerisationskontakt enthielt das Metallocenmonomer aus Beispiel 4. Man erhielt 78,9 g Polymer. Dies entspricht einer Ausbeute von 39,5 kg Polyethylen/mmol Zr<sup>+</sup>h (weitere Daten siehe Tabelle).

### 10 Olefinpolymerisation mit Metallocenpolymeren als Katalysator

### Beispiel 18

15 Es wurde wie in Beispiel 16 verfahren. Als Katalysator wurden das Produkt aus Beispiel 7 (0,001 mmol Zr) eingesetzt. Es wurden 72 g Polyethylen erhalten, entsprechend 36 kg Polymer/mmol Zr<sup>+</sup>h (weitere Daten siehe Tabelle).

### Beispiel 19

20

Die Polymerisation wurde wie in Beispiel 16 ausgeführt. Die eingesetzte Menge Katalysator gemäß Beispiel 10 entsprach 0,0005 mmol Zr. Es wurden 27,1 g Polyethylen erhalten. Dies entspricht 27,1 kg Polymer/mmol Zr<sup>+</sup>h (weitere Daten siehe Tabelle).

25

Es wurde verfahren wie in Beispiel 16 mit dem Unterschied, daß der Katalysator aus Beispiel 8 eingesetzt wurde (0,5 µmol Zr). Die Ausbeute nach 2 h betrug 52,6 g Polyethylen mit einer VZ von 620 cm<sup>3</sup>/g (siehe Tabelle).

### 30 Beispiel 21

Es wurde verfahren wie in Beispiel 16 mit dem Unterschied, daß der Katalysator aus Beispiel 9 eingesetzt wurde (0,2 µmol Zr). Die Ausbeute nach 2 h betrug 32,2 g Polyethylen mit einer VZ von 671 cm<sup>3</sup>/g (siehe Tabelle).

35

### Beispiel 22

40

In einem 1,5-dm<sup>3</sup>-Reaktor wurden 900 cm<sup>3</sup> einer Dieselölfaktion (Kp: 100-120 °C) und 0,015 g (entspricht 0,001 mmol Zr) Kontakt aus Beispiel 14 vorgelegt und auf 70 °C aufgeheizt. Nach Aufpressen von Ethylen zu einem Enddruck von 7 bar wurde 2 h polymerisiert. Nach Zersetzung mit HCl wurde das Produkt mit Aceton gewaschen und getrocknet. Man erhielt 63,7 g Polyethylen, entsprechend 31,9 kg Polymer / mmol Zr<sup>+</sup>h (weitere Daten siehe Tabelle).

45

Es wurde wie in Beispiel 22 verfahren, der Kontakt entstammte allerdings dem Beispiel 15 und die Ausbeute an Polyethylen betrug 68,0 g. Dies entspricht einer Aktivität von 34 g Polymer/mmol Zr<sup>+</sup>h (weitere Daten siehe Tabelle).

### 50 Beispiel 24

Ein trockener 16-dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde nach Spülung mit Stickstoff mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 40 mmol einer toluolischen Lösung von Methylaluminoxan zugegeben und 15 min bei 30 °C gerührt.

55 Dazu parallel wurde eine Mischung aus 0,05 mmol Metallocen gemäß Beispiel 6 und 20 mmol einer toluolischen Methylaluminoxan-Lösung hergestellt und durch 15 minütiges Stehenlassen voraktiviert. Diese Mischung wurde dann in den Reaktor gegeben, auf 70 °C aufgeheizt und die Polymerisation gestartet. Nach 1 h wurde durch Abkühlen und Entspannen gestoppt. Es wurden 2,39 kg Polypropylen

erhalten. Dies entspricht 47,8 kg/mmol Zr<sup>+</sup>h (weitere Daten siehe Tabelle).

Beispiel 25

- 5 Es wurde wie in Beispiel 24 verfahren. Als Katalysator wurden aber 0,05 mmol Metallocenpolymer gemäß Beispiel 12 eingesetzt.  
Es wurden 1,95 kg Polypropylen erhalten, entsprechend 39 kg Polymer/mmol Zr<sup>+</sup>h (weitere Daten siehe Tabelle).

10 Beispiel 26

- In einem 1,5-dm<sup>3</sup>-Reaktor wurden 80 cm<sup>3</sup> Cyclopentan, gelöst in 800 ml Dieselöl (Siedepunkt 100-120 °C), vorgelegt und mit 60 mmol einer toluolischen Methylaluminoxanlösung und 0,01 mmol Metallocenpolymer gemäß Beispiel 8 beschickt. Nach 2 stündiger Polymerisation bei 60 °C wurde mit Methanol gestoppt; 15 das erhaltene Polymer filtriert und getrocknet. Die Ausbeute betrug 6,2 g, entsprechend 0,31 kg Polymer/mmol Zr<sup>+</sup>h.

Beispiel 27

- 20 In einem 1,5-dm<sup>3</sup>-Reaktor wurden 600 cm<sup>3</sup> einer Dieselölfaktion (Kp: 100-120 °C) und 300 cm<sup>3</sup> Cyclopenten vorgelegt und auf 60 °C aufgeheizt. Der Reaktor wurde mit 60 mmol einer toluolischen Methylaluminoxanlösung und 0,01 mmol Metallocenpolymer gemäß Beispiel 2 beschickt. Nach Aufpressen von Ethylen bis 7 bar wurde der Ansatz 2 h polymerisiert, die Polymerlösung dann in eine Aceton/Methanol-Mischung gegeben, das Cyclopenten-Ethylen-Copolymer isoliert und getrocknet. Die Ausbeute betrug 97,6 g, entsprechend 4,88 kg Copolymer/mmol Zr<sup>+</sup>h (weitere Daten siehe Tabelle).

Beispiel 28

- Ein 1,5-dm<sup>3</sup>-Polymerisationsreaktor wurde mit Stickstoff und dann mit Ethylen gespült und mit einer Lösung von 25 g Norbornen in 750 cm<sup>3</sup> Toluol gefüllt. Unter Röhren wurde dann der Reaktor auf 25 °C gebracht und 1 bar Ethylen aufgedrückt.  
Danach wurden 20 mmol einer toluolischen Methylaluminoxanlösung in den Reaktor gegeben und 15 min gerührt, wobei der Ethylendruck durch Nachdosieren bei 1 bar gehalten wurde.  
Parallel wurden 0,05 mmol Metallocenpolymer gemäß Beispiel 12 in 10 mmol toluolische Methylaluminoxanlösung gegeben und durch 15 minütiges Stehenlassen voraktiviert.  
Dann wurde diese Mischung in den Reaktor dosiert und 1 h bei 25 °C unter Röhren polymerisiert, wobei der Ethylendruck bei 1 bar gehalten wurde. Dann wurde der Inhalt in ein Gefäß mit 100 cm<sup>3</sup> Isopropanol abgelassen und die Mischung mit 2 dm<sup>3</sup> Aceton versetzt, 10 min gerührt und der suspendierte polymere Feststoff abgetrennt. Dann wurde 2 h in einer alkalischen Ethanollösung gerührt, das Polymer abfiltriert und 40 10 h bei 80 °C im Vakuum getrocknet. Es wurden 19 g Copolymer erhalten, entsprechend 0,3 kg/mmol Zr<sup>+</sup>h (weitere Daten siehe Tabelle)

Abkürzungen:

Cp = Cyclopentadienyl, THF = Tetrahydrofuran,

MAO = Methylaluminoxan, Me = Methyl, Et = Ethyl,

45 RT = Raumtemperatur, VZ = Viskositätszahl.

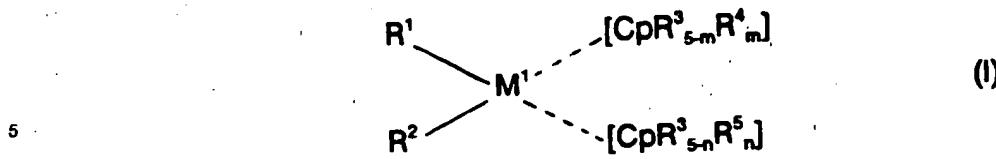
Tabelle: Olefin(co-)polymerisation mit Metallocenmonomeren und -polymeren

Beispiel	Kat. aus Bsp. [mmol]; Nr.	MAO [mmol Al]	Temp. [°C]	Polymer.- Dauer [h]	Ausbeute [g]	Aktivität [kg/mmol Zr•h]	VZ [cm³/g]
16	0,001; 1	13	70	2	82,7	41,4	529
17	0,001; 4	13	70	2	78,9	39,5	527
18	0,001; 7	13	70	2	72	36	707
19	0,0005; 10	13	70	2	27,1	27,1	680
20	0,0005; 8	13	70	2	52,6	52,6	620
21	0,0002; 9	13	70	2	32,2	80,5	671
22	0,001; 14	-	70	2	63,7	31,9	477
23	0,001; 15	-	70	2	68	34	468
24	0,05; 6	60	70	1	2390	47,8	43
25	0,05; 12	60	70	1	1950	39	39
26	0,01; 8	60	60	2	6,2	0,31	a)
27	0,01; 2	60	60	2	97,6	4,88	225
28	0,05; 12	30	25	1	19	0,3	25

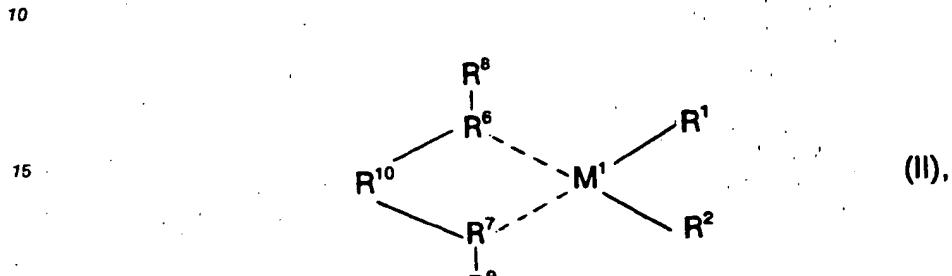
a) Polymer schwerlöslich

## 55 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer immobilen Metallocenkatalysatorkomponente, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Metallocen der Formel I



und/oder der Formel II



worin

M<sup>1</sup>Zirkonium oder Hafnium ist und  
einen Cyclopentadienylrest bedeutet,

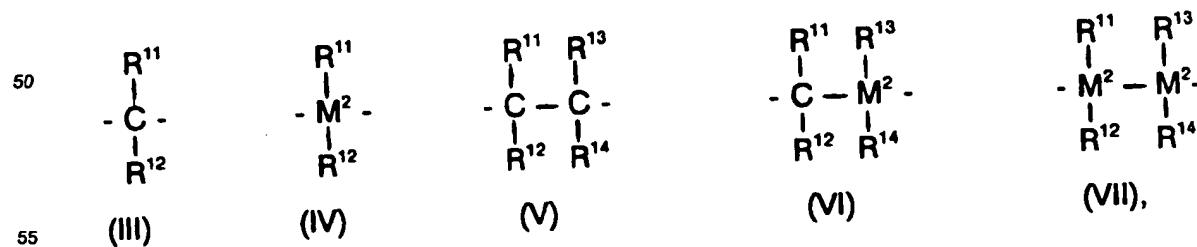
25 Cp  
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>  
gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe bedeuten,  
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> auch miteinander verknüpft sein können und mit M<sup>1</sup> einen Metallocyclus bilden können,

30 die Reste R<sup>3</sup>  
gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe oder einen Organometallrest wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Trialkylsilyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-dialkylsilyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-diarylsilyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Triarylsilyl bedeuten,

35 R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup>  
gleich oder verschieden sind und eine Vinylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylvinylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylvinylgruppe oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Vinylarylgruppe, die alle substituiert sein können, bedeuten,

40 R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup>  
gleich oder verschieden sind und einen Cyclopentadienyl-, Indenyl- oder Fluorenylrest bedeuten, wobei die genannten Ringe mit M<sup>1</sup> eine Sandwichstruktur bilden können,

45 R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup>  
gleich oder verschieden sind,  
Substituenten von R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> sind und die für R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> genannten Bedeutungen besitzen, mit der Maßgabe, daß R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> ein- oder mehrfach durch R<sup>8</sup> oder R<sup>9</sup> substituiert sein können, aber mindestens ein Ring R<sup>6</sup> oder R<sup>7</sup> mindestens einen Rest R<sup>8</sup> oder R<sup>9</sup> in der Bedeutung von R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> tragen muß,  
die in den Formeln III-VII dargestellte Bedeutung hat



EP 0 496 193 A1

M<sup>2</sup> Silizium, Germanium oder Zinn ist und R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe oder eine C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkylgruppe bedeuten, R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup>, R<sup>11</sup> und R<sup>13</sup> oder R<sup>12</sup> und R<sup>14</sup> mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem ausbilden können, und m und n gleich oder verschieden sind und eine Zahl von 0 bis 5 bedeuten, wobei m + n ≥ 1 sein muß, homo- oder copolymerisiert oder eine Verbindung der Formel I und/oder der Formel II mit einem (Di-)Vinylaromaten copolymerisiert.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Formeln I und II R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe bedeuten, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> auch miteinander verknüpft sein können und mit M<sup>1</sup> einen Metallocyclus bilden können,

die Reste R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Fluoralkylgruppe oder einen Organometallrest wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Trialkylsilyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-dialkylsilyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-diarylsilyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Triarylsilyl bedeuten, gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, sind und eine Vinylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylvinylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylvinylgruppe oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Vinylarylgruppe, die durch eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder OH-Gruppe substituiert sein können, bedeuten,

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und einen Cyclopentadienyl-, Indenyl- oder Fluorenylrest bedeuten, wobei die genannten Ringe mit M<sup>1</sup> eine Sandwichstruktur bilden können,

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> gleich oder verschieden sind und die für R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> genannten Bedeutungen besitzen, mit der Maßgabe, daß R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> ein- oder mehrfach durch R<sup>8</sup> oder R<sup>9</sup> substituiert sein können, aber mindestens ein Ring R<sup>6</sup> oder R<sup>7</sup> mindestens einen Rest R<sup>8</sup> oder R<sup>9</sup> in der Bedeutung von R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> tragen muß,

R<sup>10</sup> die in den Formeln III-VII dargestellte Bedeutung hat, wobei M<sup>2</sup> Silizium oder Germanium ist und R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe oder eine C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>-Arylalkylgruppe bedeuten, R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup>, R<sup>11</sup> und R<sup>13</sup> oder R<sup>12</sup> und R<sup>14</sup> mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem ausbilden können, und m und n gleich oder verschieden sind und eine Zahl von 0 bis 5 bedeuten, wobei m + n ≥ 1 sein muß.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in den Formeln I und II R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe bedeuten, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> auch miteinander verknüpft sein können und mit M<sup>1</sup> einen Metallocyclus bilden können,

die Reste R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe oder einen Organometallrest wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Trialkylsilyl bedeuten,

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> einen Cyclopentadienylrest bedeuten und R<sup>10</sup> die in den Formeln III-V dargestellte Bedeutung hat, wobei M<sup>2</sup> Silizium ist und R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe bedeuten, R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup>, R<sup>11</sup> und R<sup>13</sup> oder R<sup>12</sup> und R<sup>14</sup> mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem ausbilden können.

4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymeri-

sation thermisch oder durch einen Radikalbildner ausgelöst wird.

5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation durch einen Radikalbildner ausgelöst wird.
- 10 6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Radikalbildner um  $\alpha,\alpha'$ -Azo-isobutyronitril handelt.
7. Immobile Metallocenkatalysatorkomponente, herstellbar nach dem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1-6.
- 15 8. Verwendung einer immobilen Metallocenkatalysatorkomponente gemäß Anspruch 7 als Katalysator bei der Olefinpolymerisation.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 0051

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CLS)						
X	US-A-4 613 670 (J.A. SCHROEDER et al.) * Ansprüche 1,6 *	1	C 08 F 30/04 C 08 F 4/642 C 08 F 10/00						
D,A	PURE AND APPLIED CHEMISTRY, Band 58, Nr. 4, 1986, Seiten 617-622; C.U. PITTMAN, Jr. et al.: "Organometallic polymers" * Seite 619, letzter Absatz *								
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CLS)									
C 08 F									
<p>Der vorliegende Recherchebericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Rechercheort</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 33%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>28-04-1992</td> <td>DE ROECK R.G.</td> </tr> </table>				Rechercheort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	DEN HAAG	28-04-1992	DE ROECK R.G.
Rechercheort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
DEN HAAG	28-04-1992	DE ROECK R.G.							
<p><b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b></p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet      Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie      A : technologischer Hintergrund      C : nichtschriftliche Offenbarung      P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze      E : älteres Patendokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelldatum veröffentlicht worden ist      D : in der Anmeldung angeführtes Dokument      L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>									